

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-267719

(43)Date of publication of application : 25.09.2003

(51)Int.Cl. C01B 33/12
B01D 39/16
B01D 39/20
B01D 69/10
B01D 71/02
B01D 71/70
B01J 20/10
B01J 20/28
B01J 39/08
B01J 47/12
C01B 33/16

(21)Application number : 2002-072355

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP

(22)Date of filing : 15.03.2002

(72)Inventor : YAMADA NORIKO
KATAYAMA SHINGO

(54) POROUS BODY, BASE BODY HAVING POROUS BODY FILM, AND THEIR
MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a porous body which can be simply dried under a normal pressure without requiring a supercritical drying and made porous at a low temperature, and whose surface can be made active.

SOLUTION: A solution is prepared by dissolving one or more kinds selected from a metallic or metalloid alkoxide expressed by the general formula: $M(OR_1)_n$, an organoalkoxysilane expressed by the general formula: $Si(R_2)_m(OR_3)_{4-m}$, and a polyorganosiloxane expressed by the general formula: $HO-[Si(R_4)_2O]_l-H$, and $H_xSi(R_5)_y(OR_6)_{4-x-y}$ in an organic solvent. In a manufacturing method for the porous body, the prepared solution is hydrolyzed or partially hydrolyzed, gelated, and dried to become the porous body. The content of the $H_xSi(R_5)_y(OR_6)_{4-x-y}$ based on the total mole number of the metals or metalloids in the solution is, in terms of Si, ≥ 10 mol% and ≤ 90 mol%. The porous body thus obtained is provided.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of
rejection][Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-267719

(P2003-267719A)

(43) 公開日 平成15年9月25日 (2003.9.25)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | FI | テームコード* (参考) |
|---------------------------|------|---------------|--------------|
| C 0 1 B 33/12 | | C 0 1 B 33/12 | A 4 D 0 0 6 |
| B 0 1 D 39/16 | | B 0 1 D 39/16 | C 4 D 0 1 9 |
| 39/20 | | 39/20 | Z 4 G 0 6 6 |
| 69/10 | | 69/10 | 4 G 0 7 2 |
| 71/02 | | 71/02 | |

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-72355 (P2002-72355)

(22) 出願日 平成14年3月15日 (2002.3.15)

(出願人による申告) 国等の委託研究の成果に係る特許出願 (平成12年度新エネルギー・産業技術総合開発機構産業技術基盤研究開発委託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受けるもの)

(71) 出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町 2 丁目 6 番 3 号

(72) 発明者 山田 紀子

千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社技術開発本部内

(72) 発明者 片山 真吾

千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社技術開発本部内

(74) 代理人 100077517

弁理士 石田 敬 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔体、多孔体膜を有する基体およびこれらの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 超臨界乾燥を必要とせず、常圧で簡便に乾燥でき、低温で多孔化できて活性な表面が得られる多孔体を提供することを目的とする。

【解決手段】 一般式 $M(OR^1)_n$ で表わされる金属または半金属のアルコキシド、一般式 $Si(R^2)_n(OR^3)_{4-n}$ で表わされるオルガノアルコキシラン、一般式 $HO-[Si(R^4)_2O]_n-H$ で表わされるポリオルガノシロキサンから選ばれる 1 種または 2 種以上と $H_xSi(R^5)_y(OR^6)_{4-x-y}$ を有機溶媒に溶解した溶液を加水分解または部分加水分解し、ゲル化、乾燥して多孔体を製造する方法であって、前記 $H_xSi(R^5)_y(OR^6)_{4-x-y}$ の含有量が Si 換算で、前記溶液中の金属または半金属の全モル数に対して、10モル%以上90モル%以下であることを特徴とする多孔体の製造方法およびその多孔体である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 $M(OR^1)_n$ 。(Mは金属または半金属の元素、 R^1 は炭素数1以上の有機基であり、nは金属または半金属の価数)で表わされる金属または半金属のアルコキシド、一般式 $Si(R^2)_m(OR^3)_{4-m}$ 。(R²、R³は炭素数1以上の有機基であり、mは1～3の整数)で表わされるオルガノアルコキシシラン及び一般式 $HO-[Si(R^4)_2O]_x-H$ (R⁴は炭素数1以上の有機基であり、1は2～500の整数)で表わされるポリオルガノシロキサンから選ばれる1種または2種以上と、
 $H_xSi(R^5)_y(OR^6)_{4-x-y}$ (R⁵、R⁶は炭素数1以上の有機基であり、xは1～3の整数、yは0～3の整数で、 $x+y \leq 4$)とを有機溶媒に溶解した溶液を加水分解または部分加水分解し、ゲル化、乾燥して多孔体を製造する方法であって、前記 $H_xSi(R^5)_y(OR^6)_{4-x-y}$ の含有量がSi換算で、前記溶液中の金属または半金属の全モル数に対して、10モル%以上90モル%以下であることを特徴とする多孔体の製造方法。

【請求項2】 前記ゲル化、乾燥をそれぞれ-50℃～150℃の温度範囲で行う請求項1記載の多孔体の製造方法。

【請求項3】 シリケート水溶液に $H_xSi(R^5)_y(OR^6)_{4-x-y}$ (R⁵、R⁶は炭素数1以上の有機基であり、xは1～3の整数、yは0～3の整数で、 $x+y \leq 4$)を添加した溶液をゲル化、乾燥して多孔体を製造する方法であって、前記 $H_xSi(R^5)_y(OR^6)_{4-x-y}$ の含有量がSi換算で、前記溶液の全質量に対して、5質量%以上80質量%以下であることを特徴とする多孔体の製造方法。

【請求項4】 酸化物微粒子のコロイド水溶液に $H_xSi(R^5)_y(OR^6)_{4-x-y}$ (R⁵、R⁶は炭素数1以上の有機基であり、xは1～3の整数、yは0～3の整数で、 $x+y \leq 4$)を添加した溶液をゲル化、乾燥して多孔体を製造する方法であって、前記 $H_xSi(R^5)_y(OR^6)_{4-x-y}$ の含有量が、前記溶液の全質量に対して、Si換算で5質量%以上80質量%以下であることを特徴とする多孔体の製造方法。

【請求項5】 前記ゲル化を-50℃～50℃の温度範囲で、乾燥を室温～150℃の温度範囲で行う請求項3または4に記載の多孔体の製造方法。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載の方法により得られる多孔体であって、該多孔体の気孔率が40～99.9%、かつ、比表面積が50m²/g以上であることを特徴とする多孔体。

【請求項7】 前記多孔体の気孔が、孔径5～100nmの微細孔および孔径100μm～5mmの細孔を含み、平均気孔径が5nm～5mmである請求項6記載の多孔体。

【請求項8】 一般式 $M(OR^1)_n$ 。(Mは金属または半金属の元素、 R^1 は炭素数1以上の有機基であり、nは金

属または半金属の価数)で表わされる金属または半金属のアルコキシド、一般式 $Si(R^2)_m(OR^3)_{4-m}$ (R²、R³は炭素数1以上の有機基であり、mは1～3の整数)で表わされるオルガノアルコキシシラン及び一般式 $HO-[Si(R^4)_2O]_x-H$ (R⁴は炭素数1以上の有機基であり、1は2～500の整数)で表わされるポリオルガノシロキサンから選ばれる1種または2種以上と、
 $H_xSi(R^5)_y(OR^6)_{4-x-y}$ (R⁵、R⁶は炭素数1以上の有機基であり、xは1～3の整数、yは0～3の整数で、 $x+y \leq 4$)とを有機溶媒に溶解した溶液を加水分解した後、該溶液を基体に塗布し、ゲル化、乾燥して多孔体膜を有する基体を製造する方法であって、前記 $H_xSi(R^5)_y(OR^6)_{4-x-y}$ の含有量が、前記溶液中の金属または半金属の全モル数に対して、Si換算で10モル%以上90モル%以下であることを特徴とする多孔体膜を有する基体の製造方法。

【請求項9】 前記ゲル化、乾燥をそれぞれ-50℃～150℃の温度範囲で行う請求項8記載の多孔体膜を有する基体の製造方法。

【請求項10】 請求項8または9に記載の方法により得られる多孔体膜を有する基体であって、前記多孔体膜の気孔率が40～99.9%、かつ、比表面積が50m²/g以上であることを特徴とする多孔体膜を有する基体。

【請求項11】 前記多孔体膜の気孔が、孔径5～100nmの微細孔および孔径100μm～5mmの細孔を含み、平均気孔径が5nm～5mmである請求項10記載の多孔体膜を有する基体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ゾル・ゲル法により得られるガラスやセラミックスの多孔体、多孔体膜を有する基体およびこれらの製造方法に関するものであり、フィルター、分離膜、センサー、吸着剤、触媒および触媒担体、固定化酵素担体、イオン交換体、断熱材、遮音材等に応用できる多孔体材料およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】金属、ガラス、セラミックス、有機ポリマー等の多孔体は、材質、孔サイズ、孔表面修飾等を選択することによって、フィルター、分離膜、センサー、吸着剤、触媒および触媒担体、固定化酵素担体、イオン交換体、断熱材、遮音材、分離カラム等に使用されている。

【0003】ガラスやセラミックスの多孔体には、アルコキシドを原料としてゾル・ゲル法で作製されるエアロゲル、キセロゲル、相分離ゲル、有機官能基テンプレート多孔体、ミセル多孔体等がある。

【0004】エアロゲルは、シリコン等のアルコキシドを加水分解し、ゲル化後、アルコールや炭酸ガスの超臨

界流体を利用して乾燥させて得られる多孔体である。

【0005】キセロゲルは、シリコン等のアルコキシドを加水分解し、ゲル化後、自然乾燥して得られる多孔体であるが、ゲルを自然乾燥する際に細孔内での溶媒の表面張力によって亀裂が発生しやすいために、乾燥制御剤(Drying Control Chemical Additive、以下、DCCAと略記する)を添加してゲル化させることが多い。

【0006】相分離ゲルは、ポリエチレンオキサイド(PEO)等のような有機高分子を含むゾルをゲル化させ、焼成して得られる多孔体であり、ゲル化過程で有機高分子と無機ゲルが相分離を起こし、焼成により有機部分を熱分解することによって細孔が形成される多孔体である。

【0007】有機官能基テンプレート多孔体は、オルガノアルコキシシランを含むアルコキシドを加水分解、ゲル化し、焼成して得られる多孔体であり、シリコンに直接結合した有機官能基を細孔を形成するためのテンプレートとして利用し、有機官能基を熱分解することによって細孔が形成される多孔体である。

【0008】ミセル多孔体は、アルコキシドを加水分解したゾル中に、界面活性剤を含ませてゲル化させた後、焼成して得られる多孔体であり、界面活性剤が自己組織的にミセル構造を形成し、界面活性剤を熱分解することによって細孔が形成される多孔体である。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】エアロゲルは、低温で作製できるので活性な表面が得られるものの、超臨界乾燥工程を必要とするために高圧装置を必要とする。一方、相分離ゲル、有機官能基テンプレート多孔体、およびミセル多孔体は、乾燥工程においては特殊な装置を必要としないものの、有機物を熱分解するための高温による焼成工程を必要とするため、活性な表面が得られ難く、有機分やカーボンが残留し易い。

【0010】キセロゲルは、主にテトラエトキシシランを酸あるいは塩基触媒で加水分解・重縮合して得られるゲルを常温付近で乾燥することにより作製できるので活性な表面が得られやすいものの、ゲルのシリカ骨格の強度が低く柔軟性に乏しいことから、特に乾燥時の内部応力によりクラックが発生し易く、クラック発生を防止するためにDCCAを添加して乾燥条件を高精度に制御しなければならない。シリカ骨格に柔軟性を与えて発生する内部応力を緩和するために、テトラエトキシシランにオルガノアルコキシシランを加えて得られるキセロゲルでは、シリカ骨格に結合する有機基により柔軟性を有するため乾燥時にクラックが生じ難くなるものの、ゲルの強度が十分でないために注意深い乾燥を行わなければならない場合もあり、歩留まりが悪くなる場合もある。

【0011】本発明は、上記のゾル・ゲル法により作製されるガラスやセラミックスの多孔体およびその製造方法における問題点を改善するものであり、その製造工程

において、超臨界乾燥工程を必要とせず、低温常圧で簡単に乾燥できる製造方法を提供するとともに、低温で多孔化できるため活性な表面を有する多孔体を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】

前記目的を達成するため、本願発明は以下の態様を要旨とする。(1) 一般式 $M(OR^1)_n$ (M は金属または半金属の元素、 R^1 は炭素数1以上の有機基であり、 n は金属または半金属の価数)で表わされる金属または半金属のアルコキシド、一般式 $Si(R^2)_m(OR^3)_4-m$ (R^2 、 R^3 は炭素数1以上の有機基であり、 m は1～3の整数)で表わされるオルガノアルコキシシラン及び一般式 $HO-[Si(R^4)_2O]_l-H$ (R^4 は炭素数1以上の有機基であり、 l は2～500の整数)で表わされるポリオルガノシロキサンから選ばれる1種または2種以上と、 $H_xSi(R^5)_y(OR^6)_{4-x-y}$ (R^5 、 R^6 は炭素数1以上の有機基であり、 x は1～3の整数、 y は0～3の整数で、 $x+y \leq 4$)とを有機溶媒に溶解した溶液

を加水分解または部分加水分解し、ゲル化、乾燥して多孔体を製造する方法であって、前記 $H_xSi(R^5)_y(OR^6)_{4-x-y}$ の含有量が Si 換算で、前記溶液中の金属または半金属の全モル数に対して、10モル%以上90モル%以下であることを特徴とする多孔体の製造方法。

(2) 前記ゲル化、乾燥をそれぞれ-50℃～150℃の温度範囲で行う(1)記載の多孔体の製造方法。

(3) シリケート水溶液に $H_xSi(R^5)_y(OR^6)_{4-x-y}$ (R^5 、 R^6 は炭素数1以上の有機基であり、 x は1～3の整数、 y は0～3の整数で、 $x+y \leq 4$)を添加した溶液をゲル化、乾燥して多孔体を製造する方法であって、前記 $H_xSi(R^5)_y(OR^6)_{4-x-y}$ の含有量が Si 換算で、前記溶液の全質量に対して、5質量%以上80質量%以下であることを特徴とする多孔体の製造方法。

(4) 酸化物微粒子のコロイド水溶液に $H_xSi(R^5)_y(OR^6)_{4-x-y}$ (R^5 、 R^6 は炭素数1以上の有機基であり、 x は1～3の整数、 y は0～3の整数で、 $x+y \leq 4$)を添加した溶液をゲル化、乾燥して多孔体を製造する方法であって、前記 $H_xSi(R^5)_y(OR^6)_{4-x-y}$ の含有量が Si 換算で、前記溶液の全質量に対して、5質量%以上80質量%以下であることを特徴とする多孔体の製造方法。

(5) 前記ゲル化を-50～50℃の温度範囲で、乾燥を室温～150℃の温度範囲で行う(3)または(4)に記載の多孔体の製造方法。

(6) (1)～(5)のいずれかに記載の方法により得られる多孔体であって、該多孔体の気孔率が40～99.9%、かつ、比表面積が50m²/g以上であることを特徴とする多孔体。

(7) 前記多孔体の気孔が、孔径5～100nmの微

細孔および孔径100 μ m \sim 5mmの細孔を含み、平均気孔径が5nm \sim 5mmである(6)記載の多孔体。

(8) 一般式 $M(OR^1)_n$ 。(Mは金属または半金属の元素、 R^1 は炭素数1以上の有機基であり、 n は金属または半金属の価数)で表わされる金属または半金属のアルコキシド、一般式 $Si(R^2)_m(OR^3)_{3-m}$ (R^2 、 R^3 は炭素数1以上の有機基であり、 m は1 \sim 3の整数)で表わされるオルガノアルコキシシラン及び一般式 $HO-[Si(R^4)_2O]_l-H$ (R^4 は炭素数1以上の有機基であり、 l は2 \sim 500の整数)で表わされるポリオルガノシロキサンから選ばれる1種または2種以上と、 $H_xSi(R^5)_y(OR^6)_{4-x-y}$ (R^5 、 R^6 は炭素数1以上の有機基であり、 x は1 \sim 3の整数、 y は0 \sim 3の整数で、 $x+y\leq 4$)とを有機溶媒に溶解した溶液を加水分解した後、該溶液を基体に塗布し、ゲル化、乾燥して多孔体膜を有する基体を製造する方法であって、前記 $H_xSi(R^5)_y(OR^6)_{4-x-y}$ の含有量が、前記溶液中の金属または半金属の全モル数に対して、Si換算で10モル%以上90モル%以下であることを特徴とする多孔体膜を有する基体の製造方法。

(9) 前記ゲル化、乾燥をそれぞれ $-50^\circ\text{C}\sim 150^\circ\text{C}$ の温度範囲で行う(8)記載の多孔体膜を有する基体の製造方法。

(10) (8)または(9)に記載の方法により得られる多孔体膜を有する基体であって、前記多孔体膜の気孔率が40 \sim 99.9%、かつ、比表面積が50 m^2/g 以上であることを特徴とする多孔体膜を有する基体。

(11) 前記多孔体膜の気孔が、孔径5 \sim 100nmの微細孔および孔径100 μ m \sim 5mmの細孔を含み、平均気孔径が5nm \sim 5mmである(10)記載の多孔体膜を有する基体。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明に用いられる金属または半金属のアルコキシドとは、化学式 $M(OR^1)_n$ で表されるものである。ここで、Mは金属または半金属の元素で、例えばB、Si、Al、Ti、Zr、Ta、Nb、Y、Co、Fe、W、Mo、Cr、Mn、Re、Mg、Sr、Ba、Ca、K、Na、La、Ce等であり、 n は金属または半金属の元素Mの価数である。 R^1 は炭素数1以上の有機基であり、好ましくは炭素数1 \sim 8の有機基であり、アルコキシ基($-OR^1$)としては、特に限定しないが、例えば、メトキシド、エトキシド、プロポキシド、ブトキシド等が挙げられる。金属または半金属のアルコキシド($M(OR^1)_n$)1分子中のアルコキシ基は、全て同一であっても、異なるものであっても良い。前記金属または半金属のアルコキシドは、1種または2種以上使用でき、アルコキシ基の一部を β -ジケトン、 β -ケトエステル、アルカノールアミン、アルキルアルカノールアミン、有機酸等で置換して使用してもよい。

【0014】本発明に用いられるオルガノアルコキシシランは、化学式 $Si(R^2)_m(OR^3)_{3-m}$ で表され、 m は1 \sim 3の整数であり、 R^2 および R^3 は炭素数1以上の有機基であるが、 R^2 は炭素数1 \sim 8であってN、O、S等の異元素を含んでもよい有機基であることが好ましく、 R^3 は炭素数1 \sim 8の有機基であることが好ましい。有機基($-R^2$)は、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-C_3H_7$ 、 $-C_4H_9$ 、 $-CH=CH_2$ 、 $-C_6H_5$ 、 $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 、 $-C_3F_7$ 、 $-C_4F_9$ 、 $-CH_2CH_2CF_3$ 、 $-CH_2CH_2C_6F_{11}$ 、 $-CH_2CH_2C_6F_{17}$ 、 $-C_3H_6NH_2$ 、 $-C_3H_6NHC_2H_4NH_2$ 、 $-C_3H_6OCH_2CHOCH_2$ 、 $-C_3H_6OCOC(CH_3)=CH_2$ 等であり、アルコキシ基($-OR^3$)は、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等で構成されるものである。有機基およびアルコキシ基は、それぞれ同一分子内で複数存在する場合、異なる基であってもよい。

【0015】オルガノアルコキシシランは、該オルガノアルコキシシラン中のアルコキシ基の総モル数に対して、等モル以下の水で予め加水分解または部分加水分解して使用しても良い。

【0016】本発明に用いられるポリオルガノシロキサンとは、化学式 $HO-[Si(R^4)_2O]_l-H$ で表される重合体であり、 R^4 は炭素数1以上の有機基であり、好ましくは炭素数1 \sim 8でN、O、Sなどの異元素を含んでもよい有機基であり、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-C_3H_7$ 、 $-C_4H_9$ 、 $-CH=CH_2$ 、 $-C_6H_5$ 等で構成されるものであり、有機基($-R^4$)は、異なる有機基であってもよい。該ポリオルガノシロキサンの例として、ポリジメチルシロキサン、ポリジエチルシロキサン、ポリジプロピルシロキサン、ポリジフェニルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン等が挙げられる。前記化学式の l は、2以上500以下が好ましい。 l が2未満は、オルガノアルコキシシランの加水分解状態と同じであり、オルガノアルコキシシランを意味する。一方、 l が500を越えると溶媒に溶解し難くなり、反応点である水酸基の重合体中に占める割合が少なくなり、無機・有機ハイブリッドのゲルが合成し難くなる。

【0017】本発明に用いられる $H_xSi(R^5)_y(OR^6)_{4-x-y}$ は、 R^5 、 R^6 が炭素数1以上の有機基であり、 x は1 \sim 3の整数、 y は0 \sim 3の整数で、 $x+y\leq 4$ である。好ましくは R^5 は炭素数1 \sim 8でN、O、Sなどの異元素を含んでもよい有機基であり、また R^6 は炭素数1 \sim 8の有機基であることが好ましい。アルコキシ基($-OR^6$)は、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等であり、有機基($-R^5$)は、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-C_3H_7$ 、 $-C_4H_9$ 、 $-CH=CH_2$ 、 $-C_6H_5$ 、 $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 、 $-C_3F_7$ 、 $-C_4F_9$ 、 $-CH_2CH_2CF_3$ 、 $-CH_2CH_2C_6F_{11}$ 、 $-CH_2CH_2C_6F_{17}$ 、 $-C_3H_6NH_2$ 、 $-C_3H_6NHC_2H_4NH_2$ 、 $-C_3H_6OCH_2CHOCH_2$ 、 $-C_3H_6OC$

OC(CH₃)=CH₂等が挙げられる。前記化学式のxは、1~3が好ましく、1未満すなわち0では、Si-Hが無くなるため反応性が悪くなる。一方、xが3超すなわち4では反応性が高すぎて扱い難い。前記化学式のyは0~3であり、特に0~2が好ましい。yが3超すなわち4では、反応性のSi-HやSi-ORが無くなるため反応が進行しなくなる。H-Siを有するH_xSi(R¹)_y(OR⁶)_{4-x-y}は、Hの電子吸引性により、アルコキシ基の加水分解反応性が高いため、H_xSi(R¹)_y(OR⁶)_{4-x-y}が存在すると容易にゲル化し、かつ高強度のゲルが形成され、乾燥時にクラックが生じ難くなる。また、塩基性下で反応を行うと、H-SiのH₂ガスの発生を伴う急激な反応により、マクロ孔も形成しながらゲル化して、いわゆる発泡体が形成される。

【0018】前記一般式M(OR¹)_nで表わされる金属または半金属のアルコキシド、前記一般式Si(R²)_n(OR²)_{4-n}で表わされるオルガノアルコキシシラン、前記一般式HO-[Si(R⁴)₂O]₁-Hで表わされるポリオルガノシロキサンから選ばれる1種または2種以上と前記H_xSi(R¹)_y(OR⁶)_{4-x-y}を有機溶媒に溶解した溶液における、前記H_xSi(R¹)_y(OR⁶)_{4-x-y}の含有量は、前記溶液中の金属または半金属の全モル数に対して、Si換算で10モル%以上90モル%以下が好ましい。10モル%未満では、乾燥時にクラックが発生し易く、比表面積の高い多孔体が得られない。一方、90モル%を超えると、ゲルの強度が弱くなり、クラックの無い自立したゲルが得られない。

【0019】本発明で使用するアルコキシドM(OR¹)_n、オルガノアルコキシシランSi(R²)_n(OR²)_{4-n}、およびポリオルガノシロキサンHO-[Si(R⁴)₂O]₁-Hは、それぞれ単独で使用してもよく、また、混合して使用してもよい。特に、オルガノアルコキシシランSi(R²)_n(OR²)_{4-n}、およびポリオルガノシロキサンHO-[Si(R⁴)₂O]₁-H由来の有機基(R²、R⁴)と結合したシリコンが、前記アルコキシド、前記オルガノアルコキシシラン、および前記ポリオルガノシロキサンの1種以上の金属元素あるいは半金属元素の全量に対して、5モル%以上含むほうが、クラックの無い自立したゲルが作りやすい。

【0020】本発明における金属または半金属のアルコキシドM(OR¹)_n、オルガノアルコキシシランSi(R²)_n(OR²)_{4-n}、ポリオルガノシロキサンHO-[Si(R⁴)₂O]₁-H、およびH_xSi(R¹)_y(OR⁶)_{4-x-y}の加水分解または部分加水分解は、アルコキシ基の総モル数に対して1~100モル倍の水を添加することにより行う。水は、アルコール等の有機溶媒で希釈してもよく、希釈率は500倍以下が好ましい。500倍を超えると、添加総量が大きすぎて滴下等で添加する時間がかかり、現実的ではない。

【0021】水を添加する際、無機酸、有機酸あるいは

それらの両方を触媒として使用する。無機酸は特に限定しないが、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸が挙げられる。有機酸は特に限定しないが、例えば、CH₃COOH、HCOOH、C₂H₅COOH、CF₃COOH、CH₃SO₃Hが挙げられる。これらの酸触媒は、アルコキシ基の総モル数に対して0.005~1モル倍添加する。0.005モル未満では、反応の進行が遅すぎて現実的ではない。一方、1モルを超えると、残留する酸の量が多くなり、その除去が必要になる。

【0022】前記原料の部分加水分解または加水分解においては、金属または半金属のアルコキシドM(OR¹)_n、オルガノアルコキシシランSi(R²)_n(OR²)_{4-n}、ポリオルガノシロキサンHO-[Si(R⁴)₂O]₁-H、およびH_xSi(R¹)_y(OR⁶)_{4-x-y}を均一に分散、溶解できる有機溶媒を使用してもよく、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、メトキシエタノール、エトキシエタノール等の各種アルコール、アセトン等のケトン類、トルエン、キシレン等であり、これらの混合溶媒でもよい。使用できる溶媒の量は、特に限定しないが、原料の容量に対して1000倍以下が好ましい。1000倍を超えると、そのままではゲル化せず、ゲル化させるために濃縮してもゲル化に時間がかかりすぎる。また、加水分解後に、溶媒、加水分解で生成したアルコール等を常圧あるいは減圧下で留去して濃縮してもよい。

【0023】前記原料を混合、加水分解または部分加水分解した後、該溶液を-50~150℃でゲル化および乾燥させる。本発明のH_xSi(R¹)_y(OR⁶)_{4-x-y}は、反応性が高いため、条件によっては冷やす必要がある。-50℃未満では、ゲル化の進行が遅く実用的ではない。一方、150℃を超えると、急激な溶媒蒸発あるいは沸騰のために、クラックの無い自立したゲルが得られない。得られたゲルをさらに高温で熱処理して使用してもよく、前記熱処理温度は200℃~1000℃が好ましい。200℃未満では、乾燥状態と同じであり熱処理の効果が見られない。一方、1000℃を超えると、焼結等により細孔がつぶれてしまい多孔体とならない。

【0024】また、前記原料を混合、加水分解または部分加水分解した溶液を基体に塗布した後、前記条件で乾燥することによって、多孔体膜を有する基体を得ることも可能であり、該基体は、プラスチック、セラミックス、ガラス、金属などで乾燥、熱処理に耐えられるものであればよい。

【0025】本発明の多孔体および多孔体膜は、乾燥時にクラックが発生し難いため、自立した大型のものが得られる。本発明の多孔体および多孔体膜は、気孔率が40%~99.9%の範囲で、かつ比表面積が50m²/g以上である。さらに、孔径が5nm~100nmの範囲にある微細孔および孔径が100μm~5mm径の範囲にあるマクロ孔を含む高次多孔構造を有する。気孔率

が40%未満、比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 未満の場合は、フィルター、分離膜、センサー、吸着剤、触媒および触媒担体、固定化酵素担体、イオン交換体、断熱材、遮音材等に好適に用いるための特性が得られず、一方、99.9%超の場合は多孔体および多孔体膜として必要な強度が得られない。

【0026】本発明の多孔体および多孔体膜は、孔径が $5\text{ nm}\sim 100\text{ nm}$ の範囲にある微細孔および孔径が $100\text{ }\mu\text{m}\sim 5\text{ mm}$ 径の範囲にあるマクロ孔を含む高次多孔構造を有することが好ましい。このような高次多孔構造を有するのは、微細なゾル粒子がゲル化することで細孔が形成され、 $\text{H}-\text{Si}$ の H_2 ガスの発生を伴う急激な反応時にマクロ孔が形成されるという、孔形成メカニズムによるものである。前記微細孔の孔径が 5 nm 未満、 100 nm 超の場合は、高次多孔構造を有する多孔体および多孔体膜としての特性が劣る。また、前記マクロ孔の孔径が $100\text{ }\mu\text{m}$ 未満の場合は、比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 未満となり多孔体および多孔体膜としての特性が劣り、さらに、 5 mm 超の場合は多孔体および多孔体膜としての特性および強度が劣る。

【0027】本発明に用いられるシリケート水溶液とは、ナトリウムシリケート（水ガラス）、リチウムシリケート等のアルカリ金属シリケート、バリウムシリケート、カルシウムシリケート等のアルカリ土類金属シリケート、アルカリ金属やアルカリ土類金属以外の金属イオン（アルミニウム、鉄、銅、コバルト、バナジウム、チタン、ジルコニウム、セリウム等の遷移金属イオンや希土類金属イオン）のシリケートから選ばれる1種以上を含む水溶液である。シリケートの濃度は、特に限定しないが、 $5\sim 75$ 質量%の範囲が好ましい。 5 質量%未満では、強度の強いゲルが得られ難く、一方、 75 質量%を超えると、シリケート水溶液の安定性が悪くなったり、粘度が高すぎたりしてゲルが作製し難くなる。

【0028】前記シリケート水溶液に、 $\text{H}_x\text{Si}(\text{R}^1)_y(\text{OR}^2)_{4-x-y}$ を添加する。その添加量は、 5 質量%以上 80 質量%以下が好ましく、 5 質量%未満では、多孔体を得られず、一方、 80 質量%を超えると、多孔体の強度が弱すぎて、クラックの無い自立した多孔体を得られない。

【0029】前記シリケート水溶液に、オルガノアルコキシシラン $\text{Si}(\text{R}^1)_2(\text{OR}^2)_2$ 、および/またはポリオルガノシロキサン $\text{HO}-[\text{Si}(\text{R}^1)_2\text{O}]_n-\text{H}$ を添加しても良い。前記添加量は、特に限定しないが、シリケート溶液に対して $1\sim 80$ 質量%が好ましい。 1 質量%未満では、反応中に系外に揮発してしまい添加効果が現れず、一方、 80 質量%を超えると、未反応量が多くなりすぎて経済的ではない。また、前記シリケート水溶液にアルコール等の有機溶媒を加えることにより、オルガノアルコキシシラン $\text{Si}(\text{R}^1)_2(\text{OR}^2)_2$ および/またはポリオルガノシロキサン $\text{HO}-[\text{Si}(\text{R}^1)_2\text{O}]_n-\text{H}$

の相溶性を高めることができる。使用する有機溶媒の量は、相溶化に必要な量であり、例えば、シリケート水溶液の水の量に対して $0.1\sim 50$ モル倍が一般的である。

【0030】次に、前記シリケート水溶液から多孔体を製造する方法を以下に述べる。まず、シリケート水溶液に $-50\sim 50^\circ\text{C}$ で、 $\text{H}_x\text{Si}(\text{R}^1)_y(\text{OR}^2)_{4-x-y}$ を添加して攪拌する。 $\text{Si}-\text{H}$ の分解による水素ガスの発生とゲル化を同時に起こし、発泡体化したゲル体を得る。

【0031】該発泡ゲル体は、室温 $\sim 150^\circ\text{C}$ で乾燥して多孔体とする。得られた多孔体をさらに高温で熱処理して使用してもよい。前記熱処理温度は、 $200^\circ\text{C}\sim 1000^\circ\text{C}$ が好ましい。 200°C 未満では乾燥状態と同じであり、熱処理の効果が見られず、一方、 1000°C を超えると、焼結等により細孔がつぶれてしまい多孔体とならない。

【0032】また、前記原料を混合、加水分解または部分加水分解した溶液を基体に塗布した後、前記条件で乾燥することによって、多孔体膜を有する基体を得ることも可能であり、該基体は、プラスチック、セラミックス、ガラス、金属などで乾燥、熱処理に耐えられるものであればよい。

【0033】本発明の多孔体および多孔体膜は、乾燥時にクラックが発生し難いため、自立した大型のものが得られる。前記多孔体および多孔体膜は、気孔率が $40\%\sim 99.9\%$ の範囲で、かつ比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。さらに、 $5\text{ nm}\sim 100\text{ nm}$ 径の範囲にある細孔および $100\text{ }\mu\text{m}\sim 5\text{ mm}$ 径の範囲にあるマクロ孔を含む高次多孔構造である。

【0034】本発明に用いられる酸化物微粒子のコロイド溶液とは、コロイダルシリカ、ペーマイト等のアルミナ系ゾル、チタニアゾル、セリアゾル等のコロイド溶液、アルコキシンドを加水分解して得られる粒子分散型ゾルである。前記コロイド濃度は、特に限定しないが、 $5\sim 75$ 質量%の範囲が好ましい。 5 質量%未満では、強度の強いゲルが得られ難く、一方、 75 質量%を超えると、コロイド溶液の安定性が悪くなったり、粘度が高すぎたりしてゲルが作製し難くなる。

【0035】前記コロイド溶液に、 $\text{H}_x\text{Si}(\text{R}^1)_y(\text{OR}^2)_{4-x-y}$ を添加する。その添加量は、 5 質量%以上 80 質量%以下が好ましく、 5 質量%未満では多孔体を得られず、一方、 80 質量%を超えると多孔体の強度が弱すぎて、クラックの無い自立した多孔体を得られない。

【0036】次に、前記コロイド溶液から多孔体を製造する方法を以下に述べる。まず、コロイド溶液に $-50\sim 50^\circ\text{C}$ で $\text{H}_x\text{Si}(\text{R}^1)_y(\text{OR}^2)_{4-x-y}$ を添加して攪拌する。 $\text{Si}-\text{H}$ の分解による水素ガスの発生とゲル化を同時に起こし、発泡体化したゲル体を得る。該発泡ゲル体は室温 $\sim 150^\circ\text{C}$ で乾燥して多孔体とする。得られた多孔体をさらに高温で熱処理して使用してもよい。前記

熱処理温度は、200℃～1000℃が好ましい。200℃未満では、乾燥状態と同じであり熱処理の効果が現れず、一方、1000℃を超えると、焼結等により細孔がつぶれてしまい多孔体とならない。

【0037】本発明の多孔体および多孔体膜は、乾燥時にクラックが発生し難いため、大型のものが得られる。前記多孔体は、気孔率が40%～99.9%の範囲で、かつ比表面積が50m²/g以上である。さらに、5nm～100nm径の範囲にある細孔および100μm～5mm径の範囲にあるマクロ孔を含む高次多孔構造である。

【0038】本発明の多孔体および多孔体膜の気孔率の測定は、例えば、多孔体のサイズおよび質量から高密度 ρ_0 を求め、ヘリウムガスを用いたピクノメーターから得られる真密度 ρ から、気孔率 $=100 \times (1 - \rho_0 / \rho)$ で計算できる。比表面積は、例えば、窒素ガス吸着法によって測定できる。孔サイズは、窒素ガス吸着法、水銀圧入法等で測定できる。

【0039】本発明の多孔体および多孔体膜は、乾燥時にクラックが発生し難いため、大型のものが得られる。有機基を含む多孔体は、耐水性の高い吸着材料やフィルター材料として使用できる。また、気体やイオンの吸着材料あるいはセンサー材料として使用できる。特に、100nm以下の細孔を有する透光性の多孔体あるいは多孔体膜は、透明断熱窓材として利用できる。

【0040】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。

(実施例1) 全アルコキシンドに対して10モル倍のエタノール中に、表1に示す組成(モル比)の各種アルコキ

シンドを溶解させたのち、塩酸触媒下で加水分解してゾルを調製した。加水分解は、塩酸酸性水溶液を全アルコキシンドに対して10モル倍添加して行った。ふた付きのポリ容器にゾルを入れ、室温で静置した。ゲル化した後、ポリ容器ごと50℃のオーブンに入れて5日間乾燥させた。

【0041】得られたサンプルは、Beisorp 36を用いて窒素吸着によりBET法で比表面積および平均細孔径を測定した。多孔体のサイズおよび重量を測定して高密度 ρ_0 を算出し、ヘリウムガスを用いたピクノメーターから得られる真密度 ρ から、気孔率 $=100 \times (1 - \rho_0 / \rho)$ を計算した。クラックの無いキシロゲルが形成されているか否かの確認は目視にて行った。

【0042】実施例のNo. 1～11は、乾燥時のゲルの収縮も少なく、クラックが無くキシロゲル化して多孔体が得られた。また、気孔率および比表面積も高いものが得られた。

【0043】一方、比較例のNo. 12～14は、乾燥時にゲルが大きく収縮し、多数のクラックが発生して、クラックの無い自立した多孔体が得られなかった。No. 9は比較的比表面積が高かったが、HSi(OC₂H₅)₃のみではクラックが発生しやすかった。No. 10、11は、HSi(OC₂H₅)₃の割合が少なすぎるために比表面積が低く、ほとんど細孔が形成されないため平均細孔径は測定できなかった。

【0044】さらに、表1の組成の同ゾルをプラスチック、セラミックス、ガラス、金属の基体にコーティングして成膜しても、前記と同様の結果が得られ、多孔体膜を有する基体が作製できた。

【0045】

【表1】

表1

| | No. | 組成 (モル比) | | | | | | | | ゼラール 形成 | 比表面積 (m^2/g) | 気孔率 (%) | 平均 細孔径 (nm) |
|-----|-----|----------|------|-------|-------|-------|---------------------|-------------------|---|------------|-----------------------------------|------------|-------------------|
| | | H-Si | TEOS | MTEOS | DEDMS | HS-Si | H ₂ N-Si | PR ⁴ S | M(OR) _n | | | | |
| 実施例 | 1 | 5 | 5 | — | — | — | — | — | — | ○ | 250.0 | 60 | 50 |
| | 2 | 5 | — | 6 | — | — | — | — | — | ○ | 300.5 | 70 | 30 |
| | 3 | 7 | 1 | — | 3 | — | — | — | — | ○ | 451.3 | 75 | 60 |
| | 4 | 5 | 1 | — | 5 | — | — | — | — | ○ | 55.5 | 40 | 20 |
| | 5 | 3 | 1 | — | 7 | — | — | — | — | ○ | 1005.1 | 80 | 100 |
| | 6 | 5 | 1 | — | 6 | — | — | — | — | ○ | 50.6 | 40 | 50 |
| | 7 | 10 | 10 | — | — | 1 | — | — | — | ○ | 86.1 | 46 | 10 |
| | 8 | 10 | 10 | — | — | — | 1 | — | — | ○ | 254.1 | 85 | 80 |
| | 9 | 5 | — | — | — | — | — | — | 6 Ti(OC ₂ H ₅) ₄ | ○ | 156.5 | 50 | 60 |
| | 10 | 8 | — | — | — | — | — | — | 2 Zr(OC ₂ H ₅) ₄ | ○ | 250.5 | 55 | 70 |
| | 11 | 5 | — | — | — | — | — | 5 | — | ○ | 125.5 | 70 | 50 |
| 比較例 | 12 | 10 | — | — | — | — | — | — | — | × (クラック発生) | 105.1 | 35 | 50 |
| | 13 | 0.05 | 10 | — | — | — | — | — | — | × (クラック発生) | 20.5 | 10 | 測定 不可 |
| | 14 | 0.05 | — | 10 | — | — | — | — | — | × (クラック発生) | 2.5 | 1 | 測定 不可 |

H-Si : HSi(OC₂H₅)₃
 TEOS : Si(OC₂H₅)₄
 MTEOS : CH₃Si(OC₂H₅)₃
 DEDMS : (CH₃)₂Si(OC₂H₅)₂
 HS-Si : HSC₂H₅Si(OC₂H₅)₂
 H₂N-Si : H₂NC₂H₅Si(OC₂H₅)₂
 PR⁴S : HO-[Si(CH₃)₂-O-]₃-H

【0046】(実施例2)表2に示す質量%の組成で、シリケート水溶液にHSi(OC₂H₅)₃を添加して、室温で発泡させながらゲル化した。

【0047】該ゲル体を100℃のオープンに入れて48時間乾燥させた。

【0048】得られたサンプルのキセロゲル形成の確認、比表面積、平均細孔径、および気孔率の測定は、実施例1と同様の方法により行った。

【0049】実施例のNo. 15~22は、クラックの 30 無い自立した発泡体ゲルが得られた。発泡によるマクロ孔が形成され、光学顕微鏡で観測すると孔径が100μm

* m~5mmのマクロ孔であった。また、気孔率および比表面積も高いものが得られた。

【0050】比較例のNo. 23は、ゲル化せず、多孔体は得られなかった。比較例のNo. 24は、ゲル体の強度が弱くて、クラックの無い自立した多孔体は得られなかった。また、比表面積は高いが、気孔率が低く、細孔も大きくなった。比較例のNo. 25は、多孔化せず、そのため比表面積および気孔率も小さくなった。

【0051】

【表2】

表2

| | No. | 組成 (質量%) | | | | | | ゼラール 形成 | 比表面積 (m^2/g) | 気孔率 (%) | 平均 細孔径 (nm) |
|-----|-----|----------|-------|-------|------|-------|-------------------|------------|-----------------------------------|------------|-------------------|
| | | H-Si | LSS45 | LSS75 | 水がらす | MTEOS | PR ⁴ S | | | | |
| 実施例 | 15 | 50 | 50 | — | — | — | — | ○ | 1250.0 | 90 | 80 |
| | 16 | 70 | 30 | — | — | — | — | ○ | 1500.0 | 85 | 70 |
| | 17 | 10 | — | 70 | — | — | — | ○ | 551.3 | 99.9 | 80 |
| | 18 | 30 | — | 60 | — | 10 | — | ○ | 730.5 | 95 | 50 |
| | 19 | 50 | — | — | 50 | — | — | ○ | 1025.1 | 80 | 80 |
| | 20 | 80 | — | — | 20 | — | — | ○ | 627.6 | 40 | 100 |
| | 21 | 20 | — | — | 60 | 40 | — | ○ | 845.0 | 80 | 10 |
| | 22 | 30 | — | 60 | — | — | 10 | ○ | 652.5 | 70 | 70 |
| 比較例 | 23 | 1 | 99 | — | — | — | — | × (ゲル化せず) | — | — | — |
| | 24 | 90 | 10 | — | — | — | — | × (一体化せず) | 320.5 | 35 | 120 |
| | 25 | 4 | — | — | 96 | — | — | × (多孔化せず) | 1.5 | 10 | 測定 不可 |

H-Si : HSi(OC₂H₅)₃
 LSS45 : リチウムシリケート (日産化学製 Li₂O(SiO₂)_n, n=4.5)
 SS75 : リチウムシリケート (日産化学製 Li₂O(SiO₂)_n, n=7.5)
 MTEOS : CH₃Si(OC₂H₅)₃
 PR⁴S : HO-[Si(CH₃)₂-O-]₃-H

【0052】(実施例3)表3に示す組成 (質量%) で、酸化物微粒子のコロイド溶液にHSi(OC₂H₅)₃、 50

を添加して、室温で発泡させながらゲル化した。該ゲル体を150℃のオープンに入れて48時間乾燥させた。

【0053】得られたサンプルのキセロゲル形成の確認、比表面積、平均細孔径、および気孔率の測定は、実施例1と同様の方法により行った。

【0054】実施例のNo. 26～30は、クラックの無い自立した発泡体ゲルが得られた。発泡によるマクロ孔が形成され、光学顕微鏡で観測すると孔径が100 μ m～5mmのマクロ孔であった。また、気孔率および比表面積も高いものが得られた。

*

*【0055】比較例のNo. 31は、多孔化せず、そのため比表面積も小さくなった。比較例のNo. 32は、ゲル体の強度が弱くて、クラックの無い自立した多孔体を得られなかった。また、比表面積は高いが、気孔率が低くなった。比較例のNo. 33は、多孔化せず、そのため比表面積も小さくなった。

【0056】

【表3】

表3

| | No. | 組成 (質量%) | | | | | 多孔体 形成 | 比表面積 (m ² /g) | 気孔率 (%) | 平均 細孔径 (nm) |
|-----|-----|----------|-----|-----|-----|-----|-----------|-----------------------------|------------|-------------------|
| | | H-Si | シリカ | 702 | 702 | 702 | | | | |
| 実施例 | 26 | 30 | 70 | — | — | — | ○ | 950.0 | 80 | 70 |
| | 27 | 80 | 20 | — | — | — | ○ | 1050.0 | 95 | 6 |
| | 28 | 50 | — | 50 | — | — | ○ | 451.3 | 60 | 80 |
| | 29 | 50 | — | — | 50 | — | ○ | 330.5 | 50 | 60 |
| | 30 | 5 | — | — | — | 95 | ○ | 225.1 | 40 | 100 |
| 比較例 | 31 | 4 | 96 | — | — | — | × (多孔化せず) | 2.5 | 5 | 測定不可 |
| | 32 | 85 | 15 | — | — | — | × (一体化せず) | 120.5 | 35 | 10 |
| | 33 | 4 | — | 96 | — | — | × (多孔化せず) | 3.5 | 2 | 測定不可 |

H-Si : HSi(OC₂H₅)₃
 シリカ : コロイダルシリカ
 アルミナ : ペーマイトゾル
 テタニア : テタニアゾル
 セリア : セリアゾル

【0057】

【発明の効果】本発明の多孔体は、超臨界乾燥を必要とせず、常圧で簡単に乾燥でき、低温で多孔化できて活性な表面が得られるために、種々の表面修飾し易い。した※

※がって、フィルター、分離膜、センサー、吸着剤、触媒・触媒担体、固定化酵素担体、イオン交換体、断熱材、遮音材、分離カラム等に幅広く使用できる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

ターマード (参考)

B 0 1 D 71/70

B 0 1 D 71/70

B 0 1 J 20/10

B 0 1 J 20/10

D

20/28

20/28

Z

39/08

39/08

47/12

47/12

A

C 0 1 B 33/16

C 0 1 B 33/16

F ターム (参考) 4D006 MA10 MA22 MA24 MC03X

MC65X NA25 NA46

4D019 BA06 BA18 BB08 BD01

4G066 AA16B AA17B AA22B AA23B

AA24B AA25B AA26B AA27B

AA30B AB18A AB23A AC28A

AC28B BA03 BA23 BA25

BA28 FA03 FA14 FA22 FA34

4G072 AA38 BB15 CC07 HH28 HH30

JJ45 MM31 PP05 PP06 PP17

RR05 SS01